

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-258854

⑬ Int. Cl.⁹
 C 08 L 23/14
 23/16

識別記号 LCD
 LCY

厅内整理番号 7107-4J
 7107-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

⑮ 発明の名称 良好な透明性及び改良された耐衝撃性を有するプロピレン重合体組成物
 ⑯ 特許 平1-324882
 ⑰ 出願 平1(1989)12月14日
 優先権主張 ⑱ 1988年12月14日 ⑲ イタリア(I.T.) ⑳ 22940A/88
 ⑳ 発明者 ジュリアノ、チエツチ イタリー国フェララ、ピア、ウゴ、フオスコロ、2
 ン
 ⑳ 発明者 フロリアノ、ググリエ イタリー国フェララ、ピア、アエロポルト、96
 ルミ
 ⑳ 出願人 ハイモント、インコーポレーテッド アメリカ合衆国デラウェア州、ニューカッスル、カウンティ、センタービル、ロード、2801
 ⑳ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名
 最終頁に続く

明細書の抄書(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

良好な透明性及び改良された耐衝撃性を有するプロピレン重合体組成物

2. 特許請求の範囲

1. a) エチレンとプロピレン及び/又は CH_2-CHR アルファオレフィン(茲にRは2~8個の炭素原子を有する直鎖或いは分岐鎖アルキル基である)との、85~99.5重量%のプロピレンを含有する結晶性共重合体 70~98重量%と、b) エチレンとプロピレン及び/又は CH_2-CHR オレフィンとの、20~70重量%のエチレンを含有するエラストマー共重合体 2~30重量%とを含んでなり、該共重合体が室温においてキシレンに部分的に可溶性であり、且つ更に共重合体中のエチレン重量含量とキシレン可溶性共重合体部分の重量間の比率が1.5以下であり、キシレン可溶性部分の極限粘度(I.V.2.)

が次の関係を満足することを特徴とする重合体組成物:

$$0.2 \leq (\text{I.V.2}/\text{I.V.1}) \times (\text{C}_2^-) \leq 0.6$$

(式中、I.V.1は結晶性プロピレン共重合体a)の極限粘度であり、I.V.1及びI.V.2はdl/gで表わされており、及び(C_2^-)はエラストマー共重合体b)のエチレン重量含量である)。

2. 90~98重量%のプロピレンと1~5重量%のエチレンとを含有する結晶性プロピレン共重合体a) 80~95重量%と、25~60重量%のエチレンを含有するエラストマー共重合体b) 5~20重量%とを含んでなる請求項1記載の重合体組成物。

3. 室温でキシレン可溶部分の重量%が10~25%であり、エラストマー共重合体中のエチレンの重量と可溶性部分の重量の比率が0.3~1.5である請求項1記載の組成物。

4. キシレン中可溶性部分の重量%が10~25%であり、エラストマー共重合体中のエチ

ンの重量と可溶性部分の重量の比率が0.3~

1.5である請求項2記載の組成物。

5. 第一段階において、結晶性プロピレン共重合体a)を得るために、プロピレンとエチレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィン(茲にRは上記意味を有する)の混合物を活性形態のジハロゲン化マグネシウムに支持された立体特異性触媒の存在下において重合させ、次に第二段階において、エラストマーエチレン共重合体b)を得るために、第一段階において用いられた触媒及びそこで形成された重合体の存在下において操作して、エチレンとプロピレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィンとの混合物を重合させることを特徴とする請求項1記載の組成物の製造方法。

6. 第一段階において、結晶性プロピレン共重合体a)を得るために、プロピレンとエチレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィン(茲にRは上記意味を有す)の混合物を活性形態のジハロゲン化マグネシウムに支持された立体特異性触媒の存在下において重合させ、次に第二段階において、エラストマーエチレン共重合体b)を得るために、第一段階において用いられた触媒及びそこで形成された重合体の存在下において操作して、エチレンとプロピレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィンとの混合物を重合させることを特徴とする請求項3記載の組成物の製造方法。

重合体a)を得るために、プロピレンとエチレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィン(茲にRは上記意味を有す)の混合物を活性形態のジハロゲン化マグネシウムに支持された立体特異性触媒の存在下において重合させ、次に第二段階において、エラストマーエチレン共重合体b)を得るために、第一段階において用いられた触媒及びそこで形成された重合体の存在下において操作して、エチレンとプロピレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィンとの混合物を重合させることを特徴とする請求項4記載の組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は低温における改良された耐衝撃性特性及び良好な透明性を有するプロピレン重合体組成物に関する。

ある種の応用に対しては、プロピレン単独重合体の結晶性を、プロピレンを少量のエチレン及び/又はアルファオレフィン類、例えばブテン、ベントン及びヘキセンと同時に共重合させて減少さ

触媒の存在下において重合させ、次に第二段階において、エラストマーエチレン共重合体b)を得るために、第一段階において用いられた触媒及びそこで形成された重合体の存在下において操作して、エチレンとプロピレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィンとの混合物を重合させることを特徴とする請求項2記載の組成物の製造方法。

7. 第一段階において、結晶性プロピレン共重合体a)を得るために、プロピレンとエチレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィン(茲にRは上記意味を有す)の混合物を活性形態のジハロゲン化マグネシウムに支持された立体特異性触媒の存在下において重合させ、次に第二段階において、エラストマーエチレン共重合体b)を得るために、第一段階において用いられた触媒及びそこで形成された重合体の存在下において操作して、エチレンとプロピレン及び/又はCH₂-CHRアルファオレフィンとの混合物を重合させることを特徴とする請求項3記載の組成物の製造方法。

8. 第一段階において、結晶性プロピレン共

せることが有用であることが公知である。

このようにして、単独重合体に比較して一般的により良好な柔軟性及び透明性を有する、所謂ランダム結晶性プロピレン共重合体が得られる。

これらの共重合体は、かん蒸管(水ホース)、輸送飲料水その他の液体食物、加熱装置、洗剤用單一層瓶、飲料、香料用多層瓶、各種包装用單一或いは二重フィルム、剛性食物容器などの多くの応用分野に用いることができる。

しかしながら、プロピレンランダム共重合体は、良好な透明性を有するにも拘らず、上記応用に必要とされる、特に低温における単独重合体に比してより良好な耐衝撃性を与えない。

ポリプロピレンの耐衝撃性が適量のプロピレン-エチレンエラストマー共重合体を機械的混合成いは逐次重合により添加することにより改良され得ることが古くから公知であるが、しかしながら、通常この共重合体はその透明性を失う。

この欠点を避けるために、ポリプロピレンを溶融相において、特定の触媒を用いて得られ、70

～85重量%の特定のエチレン含量を有するプロピレン・エチレン共重合体と混合することが示唆されている(米国特許4,634,740号明細書)。

更に、この共重合体におけるより低い或いはより高いエチレン含量は、望ましい結果を与えないことが指摘されている。しかしながら、そのような組成物の製造は、単独重合体及び共重合体の別々の合成、及びそれらの引続く混合を必要とする。これは明らかに、初期投資及びそのような材料を製造する運転コストの観点から欠点を示すものである。更に追加の欠点は、このプロピレン・エチレン共重合体が触媒残渣を除去することを避けるのに十分に高い触媒活性に欠ける触媒を用いて合成されていることである。

驚くべきことに、本発明においてジハロゲン化マグネシウム上に活性形態で支持された立体特異性高収率触媒を用いることにより、プロピレン/エチレン混合物或いはプロピレン/エチレン/高級アルファ-オレフィン混合物の適当な分子量の共重合体への逐次重合よりなる方法により上記欠

点を回避することができ、又良好な透明性及び満足できる耐衝撃性を有するプロピレン重合体組成物を得ることができることが見出された。

即ち、これらの成分の別々の製造、融状態におけるこれらの成分の高価な混合並びに別々の共重合体成分の精製が省略される。

米国特許4,634,740号明細書に開示された、70～85重量%の範囲内のエチレン含量を有するエラストマー・プロピレン・エチレン共重合体を含有する、二塩化マグネシウム上に活性形態で支持された高収率立体特異性触媒を用いた逐次二段階重合により製造された組成物は、低温における耐衝撃性に関する限り極めて悪い結果を与えていた。上記組成物の透明性は、室温においてキシレン可溶性のエラストマー重合体の部分の極限粘度が、第一段階において製造される結晶性プロピレン共重合体の極限粘度に対比して、並びにエラストマー共重合体のエチレン含量がある程の臨界値に合致する場合においてのみ満足できるものであった。

従来技術は、良好な透明性及び改良された耐衝撃性特性を有するランダムプロピレン結晶性共重合体がジハロゲン化マグネシウムに支持された高収率触媒を用いた逐次重合により得られうることを教示或いは示唆していない。本発明において上記要請に合致するそのようなプロピレン結晶性共重合体を製造することが可能であることが見出された。

上記要請を満足する本発明の組成物は、(a) 85～99.5重量%のプロピレン、好ましくは90～98%のプロピレン、及び0.5～10%、好ましくは1～5重量%のエチレンを含有するエチレンとプロピレン及び/又は一般式 CH_2-CHR (茲にRは2～8個の炭素原子を有する直鎖或いは分岐鎖アルキル基である)で表わされるアルファオレフィンとの結晶性共重合体(固分1)70～98重量%(例えば85%～98%、好ましくは80%～95%)と、(b) 20～70%、好ましくは25～60重量%のエチレンを含有するエチレンとプロピレン及び/又は CH_2-

CH_2R アルファオレフィンとのエラストマー共重合体(固分2)2～30重量%(例えば2%～15%、好ましくは5%～20%)を含んでなり、エラストマー共重合体が室温においてキシレンに部分的に可溶性であり、この共重合体のエチレン重量含量とキシレン可溶性の共重合体部分の重量間の比率が1.5以下であり、キシレン可溶性部分の極限粘度($\eta_{\text{v},2}$)が次の関係を満足することを特徴とする:

$$0.2 \leq (\eta_{\text{v},2}/\eta_{\text{v},1}) \times (C_2^-) \leq 0.6$$

(茲に $\eta_{\text{v},1}$ は結晶性共重合体の極限粘度であり($\eta_{\text{v},1}$ 及び $\eta_{\text{v},2}$ はdl/gで表わされている)、及び (C_2^-) は固分2の重量エチレン含量である)。

好ましい組成物においては、室温でキシレン可溶性の固分は10～25%(例えば10～15%)であるのに対し、エラストマー共重合体におけるエチレン重量とキシレン可溶性固分の重量間の比率は0.3～1.5(例えば0.3～0.9)である。

この結晶性プロピレン共重合体の組成の範囲にすることにより、該共重合体のコモノマー含量が増大するにつれて、最終製品の剛性が減少し、又同時に透明性が改良される。

最終組成物の2~30%、好みくは5~20%重量%で含まれるエチレンのエラストマー共重合体(画分II)の重量%は、より低い%は満足できる水準の耐衝撃性を達成するのに不十分であるのに対し、より高い%は過度の剛性の減少を引き起こす意味において極めて重要である。

画分IIの組成及び分子量も又極めて重要である。該画分のエチレン含量が20%未満或いは70重量%を越えると、耐衝撃性及び/又は透明性が不満足になる。結晶性共重合体の極限粘度に対比した室温にてキシレン可溶性の画分IIの部分の極限粘度及び画分IIのエチレン含量が次の関係を満足しない場合には何等の満足できる結果も得られない:

$$0.2 \leq (1.7.2/1.7.1) \times (C_g^-) \leq 0.6.$$

より正確には、組成物の光学特性が0.6より大きい値に対しては不満足であるのに対して、0.2より低い値に対しては耐衝撃性が悪い。

画分Iの極限粘度は、それぞれ8.0~0.1g/10'の溶融指数(H.I.)に対応して1~4dl/gの範囲である。

最終組成物のH.I.は通常0.1~5.0g/10'、好みくは0.5~3.0g/10'である。更に透明性及び剛性を高めるために、当該技術分野の当業者によって核形成剤として作用することが知られている物質を用いて核形成剤を組成物に添加してよい。

本発明の組成物は、ジハロゲン化マグネシウム上に活性形態で支持された立体特異性チーグラー・ナッタ(Ziegler-Natta)触媒の存在下における単量体の逐次重合により製造される。そのような触媒は、必須要素として、少なくとも1個のハロゲン・チタン結合を有するチタン化合物、及び電子・供与体化合物をジハロゲン化マグネシウム上に活性形態で支持されてなる固体触媒成分を含有

する。

本発明の方法において使用される触媒は、それらが70°Cにおける液体プロピレン中において、90%よりも高いアイソタクチック指数を有するポリプロピレンを1~10g/10'のH.I.を有する重合体を提供するような濃度の水素の存在下において生成するという事実により特徴付けられる。上記特徴を有する触媒は、特許文献上周知である。

特に有利であるのは、米国特許4,339,054号及びヨーロッパ特許45,997号明細書に記載されている触媒である。そのような触媒のその他の具体例は米国特許4,472,524号及び4,473,660号各明細書に記載されている。

これらの触媒中に用いられる固体触媒成分としては、電子供与体化合物としてエーテル類、ケトン類、ラクトン類；N、P及び/又はSの原子を含有する化合物、及びモノ及びジカルボン酸のエステル類が挙げられる。

特に適したもののは、フタル酸のエステル類、例

えばジイソブチル、ジオクチル及びジフェニルフタレート、ベンジルブチルフタレート；マロン酸のエステル類、例えばジイソブチル及びジエチルマロネート；アルキル及びアリールビバレート類；アルキル、シクロアルキル及びアリールマレート類；アルキル及びアリールカーボネート類、例えばジイソブチルカーボネート；エチル・フェニルカーボネート及びジフェニルカーボネート；コハク酸エステル類、例えばモノ及びジエチルスキンキートなどである。フタル酸エステル類が好ましい電子供与体である。

上記触媒成分の各種製造方法がある。

ジハロゲン化マグネシウム、例えば(1%未満の水を含有する無水状態で使用)チタン化合物及び電子供与体化合物をジハロゲン化マグネシウムの活性化を引起こす条件下に一緒に粉碎することができる。この粉碎生成物を次いで1回以上過剰のTiCl₄で80~135°Cの温度において処理し、全塩素イオンが洗液から消えるまで炭化水素(例、ヘキサン)で返し洗浄する。

別の方法によれば、無水ハロゲン化マグネシウムを公知の方法に従って予備活性化した後、80～135℃の温度において溶液中に電子・供与体化合物を含有する過剤のTiCl₄で処理する。TiCl₄による処理を最後まで繰返し、固体分を次いで未反応TiCl₄の全痕跡を除去するためにヘキサンその他の適当な炭化水素溶媒で洗浄する。

別の方法に従えば、MgCl₂・nROH（詳しくは球状粒子形態）（茲にnは通常1～3であり、ROHはエタノール、ブタノール、イソブタノールである）を溶液中に電子・供与体を含有する過剤のTiCl₄を用いて処理する。温度範囲は通常80～120℃である。固体分を単離し、再びTiCl₄で処理する。固体分を分離し、全塩素イオンが溶液から消えるまで炭化水素で洗浄する。

別の方法に従えばマグネシウムのアルコレート及びクロロアルコレート（米国特許4,220,554号に記載される方法により製造されるクロロアル

体で含浸された多孔性樹脂、球状粒子形態のステレン・ジビニルベンゼン或いはシリカ及びアルミナなどの多孔性無機支持体を処理することも可能である。

有用な多孔性樹脂及びそれらの含浸方法については、米国出願の対応特許であるイタリア特許20811A/88号に記載されている。

TiCl₄による処理は、80～100℃において行われ、未反応TiCl₄を分離後処理を繰返し、固体分を分離し、次いで炭化水素溶媒で洗浄する。

上記反応において用いられるMgX₂と電子・供与体化合物とのモル比は通常4:1～12:1である。

固体成分上に固定される電子・供与体化合物の量はジハロゲン化マグネシウムに関して通常5～20モル%である。

しかしながら、樹脂状及び無機支持体の場合にはマグネシウム化合物及び電子供与体のモル比はより高く、通常電子に対して0.3～0.8である。

コレート）を上記反応条件下において溶液中に電子・供与体を含有する過剤のTiCl₄で処理する。

更に別の方針に従えば、ハロゲン化マグネシウムとチタンアルコレートとの錯体（MgCl₂・2Ti(O₂C₄H₉)₄が典型例である）を炭化水素溶液中において、溶液中に電子・供与体化合物を含有する過剤のTiCl₄で処理する。この固体生成物を単離し、再び過剤のTiCl₄で処理し、分離し、ヘキサンなどの炭化水素で洗浄する。TiCl₄処理は80～120℃の範囲の温度において行われる。この一つの変法に従えば、MgCl₂とチタンアルコレートの錯体をハイドロポリシロキサンと炭化水素溶液中で反応させ、固体生成物を分離し、溶液中に電子・供与体を含有する四塩化ケイ素と50℃で反応させる。固体分を分離して次いで80～100℃において過剤のTiCl₄で処理する。

溶液中に電子・供与体を含有する過剤のTiCl₄で有機溶媒に可溶なマグネシウム化合物或いは錯

る。

固体触媒成分中において、Mg/Ti比は30:1～4:1であり、樹脂状或いは無機支持体上に支持された固体触媒成分中においてはこの比はより低く通常3:1～2:1である。

固体触媒成分の製造に有用なチタン化合物はハロゲン化物及びハロゲンアルコレートである。四塩化チタンが好ましい化合物である。

三ハロゲン化チタン、特にTiCl₃BR、TiCl₃ARA、及びTiCl₃OR（茲にRはフェニル基である）のようなハロゲンアルコレートを用いても満足な結果が得られる。

上記反応の結果、ジハロゲン化マグネシウムが活性形態で形成される。これらの反応の他に、ハロゲン化物と異なるマグネシウム化合物、例えばマグネシウムアルコレート或いはカルボキシレートなどから活性形態のジハロゲン化マグネシウムが形成されるその他の反応も文献上良く知られている。

固体触媒成分中におけるハロゲン化マグネシウ

ムの活性形態は、固体触媒成分のX-線スペクトルにおいて非活性化ハロゲン化マグネシウムのスペクトルに現われる高強度回折（3m/2を表面積を有する）が不存在であり、その代りに非活性化ジハロゲン化マグネシウムの高強度回折線の位置に関して最大強度がシフトしたハローがあるという事実、或いは該高強度回折線が最も高強度の回折線の一つよりも少なくとも30%大きい半ピーグ幅を有する広がりを示すという事実によって証拠付けられる。

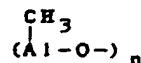
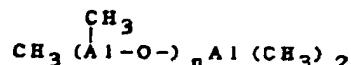
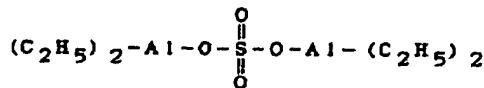
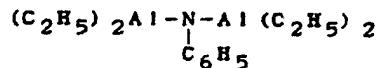
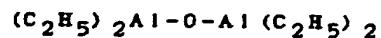
最も活性な形態はハローが固体触媒成分のX-線スペクトルに現われるものである。

これらのジハロゲン化マグネシウムの中で塩化物が好みの化合物である。最も活性形態の二塩化マグネシウムの場合においては、固体触媒成分のX線スペクトルは、2.56 Åの距離において非活性化二塩化マグネシウムのスペクトルに現われる回折線の代りにハローを示す。

共触媒として有用であるAl-アルキル化合物としては、Al-トリアルキル類、例えばAl-

トリエチル、Al-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチル及びO或いはN原子或いはSO₄及びSO₃を介して—に結合した2個以上のAl原子を含有する直鎖或いは環状Al-アルキル化合物である。

これらの化合物の具体例としては、下記のものがある：



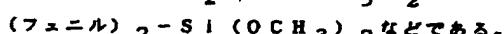
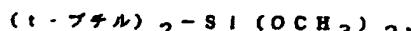
（式中、nは1～20の数である）。

更に又、AlR₂OR'（式中、R'は一方或いは両方の位置において置換されたアリール基であり、Rは1～6個の炭素原子を有するアルキル基である）及びAlR₂H化合物（式中、Rは上記意味を有する）を用いることができる。

このAl-アルキル化合物はAl/T比が1～1000であるような量で用いられる。

このAl-アルキル化合物共触媒と共に電子供与体として用いることのできる電子・供与体化合物としては、芳香族酸エチル類、例えばアルキルベンゾエート、及び特に2,2,6,6-テトラメチルビペリデン及び2,6-ジイソプロピルビペリジン或いは少なくとも1個のSI-OR結合（R=炭化水素基）を含有するケイ素化合物が挙げられる。

適当なケイ素化合物の具体例は



Al-アルキル化合物とそれと共に用いられる電子・供与体間のモル比は通常5:1～100:1である。

重合は少なくとも二段階で行われる。一段階において部分Iが製造され、他方の段階では部分IIが重合体及び部分Iの段階において用いられた触媒の存在下において製造される。重合は連続式或いはバッチ式で、公知の技術に従って、液相において不活性稀釈剤の存在下或いは不存在下において、或いは気相において、或いは液相と気相の組合せにおいて行われる。

これらの二段階において用いられる反応時間及び温度は重要ではない。しかしながら、それらはそれぞれ0.5～5時間及び50～90℃の範囲にあるのが最も良い。分子量の調節は、公知の調節剤、特に水素を用いることにより得られる。

既に示されたように、結晶性プロピレン共重合体の形成において、及びエチレンとプロピレンのエラストマー共重合体の形成において、プロピレンと重合することのできるアルファオレフィン類

としては $C_{H_2}-C_{HR}$ オレフィン類（茲に R は H 或いは 2~8 個の炭素原子を有するアルキル基である）が挙げられる。そのようなオレフィン類の具体例としては、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1 などがある。得られる生成物の製造及び特性化方法に関する詳細は、本発明を例示するが、しかし限定するものではない以下の具体例により明確に示される。

実施例 1~7 及び比較例 1C~6C

用いられる分析方法

一極限粘度

テトラヒドロナフタレン中 135°C において測定。

一溶融指数

ASTM 1238、条件 I に従って測定。

一エチレン含量 (C₂)

I. R. 分光光度法により測定。

一キシレン中可溶性及び不溶性成分

材料の試料をキシレン中 125°C において可溶化し、溶液を室温にまで冷却して測定。可

溶性及び不溶性部分は遠心により分離する。

一屈曲弾性率

ASTM D 790 (接) に従い測定。

一アイソット耐衝撃性

ASTM D 256 (ノッチ付) に従い測定。

一延性/脆性転移温度

要請に応じて利用可能である内部 HINOKI 法により測定。

延性/脆性転移とは所定重量を有し、所定高さから落ちる落下ハンマーの衝撃に付された際に 50% の試料が脆い破壊を示す温度を意味する。

一くもり度

1 mm 厚のプレート上で ASTM D 1003 に従って測定。

一引張り特性

ASTM D 638 に従い測定。

一西分 II 含量 (重量 %)

第二相において形成された共重合体の重量を最終生成物と対比して測定。

共重合体重量は、両分に $\pm 1\text{ g}$ 精度で校正された流れ計により供給されたエチレンとプロピレンの重量を測定することにより求めた。

一極限粘度 I.V.2

キシレン可溶性部分の極限粘度 (I.V.2) は次式により計算した：

$$I.V.2 = (I.V._{SF} - I.V._{S1} \cdot X_1) / (1 - X_1)$$

式中、

- I.V._{SF} は最終組成物のキシレン可溶性部分の極限粘度であり；

- I.V._{S1} は第一重合相において得られた生成物のキシレン可溶性部分の極限粘度であり；

- X₁ は S₁ · Q₁ / S_F に等しく、

茲に S₁ はキシレンに可溶性の部分 I の重量 % であり、S_F は最終生成物に可溶性のキシレンの重量 % であり、及び Q₁ は全生成物に対比した部分 I 相において得られた生成物の重量分率である。

物理的/機械的特性化のための試料のペレット

化及び成形は、非核形成生成物については 220°C において、又核形成物については 230°C におけるペレット化により行った。

成形はくもり度を測定するために用いたプレートに対しては 190°C で行い、その他のプレートについては 210~230°C (溶融指数に応じて) で行った。

本発明及び比較例の生成物のプロセス条件及び特性を表 1 及び 1B に示す。表 2 及び 2B はそれらの物理的・機械的性質を示す。

一操作方法

重合試験は約 90 rpm で操作される磁性螺旋形搅拌機を有する 22L ステンレスオートクレーブ内で行った。

特に断りのない限り、温度及び圧力は反応中を通して一定に保たれ、水素を分子量調節剤として用いた。

気相 (プロピレン、エチレン、高級アルファ-オレフィン及び水素) は、ガスクロマトグラフィにより連続的に分析した。

この方法は二相において行われる。第一の相においてプロピレンとエチレン或いはその他のアルファ-オレフィンと共重合して結晶性共重合体(面分Ⅰ)を生ずる。

この相における重合体は、所望単量体の選正且つ一定の過剰圧力を維持しながら液体プロピレン懸濁液中において行われる。

第二相においては、エチレンがプロピレン及び/又は高級アルファ-オレフィン類と共重合されてエラストマー面分(面分Ⅱ)を得る。この段階はガス状混合物の組成を一定に維持しながら気相において行われる。

A) 第一相

オートクレーブ中室温において次のものをこの順序で導入した: 16mlの液体プロピレン、所望量のエチレン及び/又は高級アルファ-オレフィン及び水素、及び下記触媒成分及び75mlのトリエチルアルミニウム及び3.5gのシクロヘキシルメチルジメトキシシランから形成された触媒系。固体触媒成分は次のようにして調製された:

その温度に維持したのに対し、同時に又、エチレン及び/又は高級アルファ-オレフィン及び水素を反応器の気相における温度を一定に保つのに十分な速度及び割合で供給した。

重合が実質的に完結後、殆ど全ての未重合単量体を大気圧において脱ガスすることにより除去した。

B) 第二相

オートクレーブの底部に位置するポールバルブから一部を各種分析のため取出した後、得られた結晶性プロピレン共重合体生成物(面分Ⅰ)を次いで70℃に加熱した。十分な量のエチレン及びプロピレン及び/又は高級アルファ-オレフィンを気相の組成物及び予備確立圧力を得るために必要な比率及び量(そのような量はそれぞれ飽和エチレンプロピレン或いは高級アルファ-オレフィンと称される)で供給した。

重合時に気相の組成は所望共重合体の同一組成(面分Ⅱ)を有する水素及びエチレン・プロピレン及び/又は高級アルファ-オレフィンを供給する

冷却機、機械的攪拌機及び温度計を設えた1lのガラスフラスコに625mlのTICl₄を無水窒素雰囲気下に導入した。0℃で攪拌しながら、米国特許4,469,648号明細書の実施例1に記載された方法に従って調製された25gの球状支持体、MgCl₂・2、1C₂H₅OHを供給した。

これらの成分を100℃に1時間加熱した。温度が40℃に達すると、9mlのジイソブチルワタレートを導入した。この反応条件を100℃で2時間維持し、次いで反応液を沈殿させた。上澄液を次いでサイフォンし、550mlのTICl₄を次いで添加し、120℃に1時間加熱した。

再び反応液を沈殿させ、上澄液をサイフォン除去した。

固体残渣を200ccの無水ヘキサンのアリコートで260℃において6回、室温において3回洗浄した。

上記触媒系をプロピレン圧力下に供給した。温度を約10分間で70℃に上昇させ、全重合時に

ことにより一定に維持した。個々の単量体の供給は流量計を用いて行われ、混合物の組成及び消費量は記録/合計機器を用いて測定される。

供給時間の長さは、使用混合物の反応性及び面分Ⅱ及び面分Ⅰ間の所望割合を与えるのに等しい共重合体の量に応じて変化させた。

運転の終了時点で粉末を排出し、公知技術に従って安定化させ、窒素流下において60℃でオーブン中で乾燥させペレット化した。

この生成物はペレット化前に通常2000ppmの過量のDBS(ジ-ベンジリデンソルビトール)を添加することにより最終的に核形成されてよい。

表 1 B

実 施 例

	8	9	10	7C*
第一相	30.8	31.0	30.9	30.8
-圧力、 kg/cm^2	1.00	1.30	1.30	0.80
-時 間、分	0.58	2.10	1.86	1.55
-気相中水素、 mol/L	0.33	0.43	0.36	0.32
-共重合体のIV(V,I)、 dl/g	2.49	2.62	2.40	2.44
-共重合体中エチレン含量、重量%	3.1	2.1	3.4	2.8
-キシレン可溶性画分、重量%	6.4	4.4	7.5	6.5
-キシレン可溶性画分、 dl/g	1.17	1.38	0.80	1.26
-キシレン不溶性画分、重量%	93.6	95.6	92.5	93.5
-キシレン不溶性画分IV、 dl/g	2.50	2.56	2.43	2.45
第二相	4.0	5.9	7.4	6.8
-圧力、 kg/cm^2	1.80	1.60	1.30	0.50
-時 間、分	200	200	136	136
-ブテン-1(飽和)、 g	0.21	0.51	0.86	0.86
-エチレン(飽和)、 g	3.30	4.70	6.85	6.70
-エチレン、供給混合物、重量%	0.1	6.6	15.9	4.1
-気相中水素、 mol/L				

* 比較例

表 1 B (総 合)

	8	9	10	7C*
最終生成物	10.3	13.0	10.7	12.2
-画分(2)含量、重量%	6.2	7.9	10.4	10.6
-エチレン含量、重量%	6.9	6.9	3.4	4.0
-ブテン-1含量、重量%	6.9	3.0	2.57	2.44
-IV、 dl/g	1.0	1.0	1.4	1.0
-M、 $1.8/1.0$				
-キシレン可溶性画分、重量%	11.8	13.1	12.1	11.6
-キシレン可溶性画分のIV(V,I)、 dl/g	1.68	1.35	1.21	1.81
-キシレン不溶性画分、重量%	89.2	86.9	87.9	88.4
-キシレン不溶性画分のIV、 dl/g	2.39	2.68	2.44	2.53
-画分2のIV、 dl/g	2.18	1.34	1.72	2.35
-IV.2/IV.1×画分2のエチレン 重量含量	0.29	0.24	0.49	0.64

* 比較例

表 2 B

実 施 例

	8	9	10	7C*
-屈曲弾性率MPa	740	855	810	920
-アイソッド、 0°C 、 J/m	67.8	118	55.5	58.9
-転移温度、 $^\circ\text{C}$	-11	-10	-11	-34
-エネルギー、 -5°C 、 J	12.6	13.8	12.6	13.4
-エネルギー、 -10°C 、 J	5.4	3	6.2	9.8
-引張強度、MPa	24.7	25.5	23.5	26.2
-破断時降伏力、MPa	>26.1	>26.6	>25.2	26.1
-破断時伸び率、%	>480	>480	>450	500
-くもり度、最終生成物、%	-	+	-	-
-核形成剤を有するくもり度、%	23.1	16.2	19.9	34.7
-融 点、 $^\circ\text{C}$	142.3	149.5	142.3	146.2
-高 密 度、 g/cc	0.515	0.520	0.520	0.510

* 比較例

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⑥識別記号 ⑦府内整理番号
 // (C 08 L 23/14 23:04)
 (C 08 L 23/14 23:16)

手 緯 補 正 書 (方式)



平成 2 年 4 月 27 日

特許庁長官 吉田文矩

1 事件の表示

平成 1 年特許第 324882 号

2 見明の名称

良好な透明性及び改良された耐衝撃性を有する
プロピレン重合体組成物

3 指正をする者

事件との関係 特許出願人

ハイモント、インコーポレーテッド

4 代理人 (郵便番号 100)

東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
〔電話東京 (211)2321 大代表〕

6428 弁理士 佐藤一



5 指正命令の日付

見送日 平成 2 年 3 月 27 日

6 指正の対象

請求の出願人の欄、委任状及び明細書

7 指正の内容

1. 別紙の通り
2. 明細書の添書 (内容に変更なし)

方式
審査